

Reaktionen mit ^{15}N

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich

von

HERMANN ROLF WEISSER

aus Zeitz (Deutschland)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. KLAUS CLUSIUS

Zürich 1953

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG., Basel



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Reaktionen mit ^{15}N

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich

von

HERMANN ROLF WEISSER

aus Zeitz (Deutschland)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. KLAUS CLUSIUS

Zürich 1953

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG., Basel

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Clusius, danke ich herzlich für seine stete Hilfsbereitschaft. Das mir von ihm entgegengebrachte Verständnis machte die Zusammenarbeit mit ihm ausserordentlich angenehm und fruchtbar, und ich werde deshalb immer gern an die unter seiner Leitung verbrachten Jahre zurückdenken.

Weiter spreche ich an dieser Stelle allen Organisationen und Privatpersonen, die mich während des Studiums unterstützten, meinen Dank aus. In dieser Hinsicht möchte ich besonders erwähnen:

Entr'aide universitaire internationale, Genf,
Herrn Prof. Dr. P. Karrer, Zürich,
Herrn Prof. Dr. E. Meyer, Zürich,
Herrn Oberstkorpskommandanten U. Wille, Feldmeilen,
Fräulein K. Fey, Zürich,
Frau A. Lange, Zürich, und die
Familien F. Schnepf und P. Koller-Schnepf, Zürich.



MEINEN LIEBEN ELTERN

INHALT

	Seite
Einleitung	5
I. Eine spektroskopische Mikromethode zur Bestimmung von ^{15}N	6
II. Zum Mechanismus der Fischerschen Indolsynthese	13
III. Zur Struktur des Phenylazids	20
IV. Zum Mechanismus der „Umlagerung“ von Diazoamidobenzol in p-Aminoazobenzol	32

Einleitung.

Präparate, die das schwere Stickstoffisotop ^{15}N angereichert enthalten, geben uns heute die Möglichkeit, in eine Reaktion eintretende Stickstoffatome durch ihren Isotopengehalt kenntlich zu machen. Diese Kennzeichnung kann zur Aufklärung der Struktur oder von Reaktionsmechanismen stickstoffhaltiger Verbindungen benützt werden. Die Ausführung derartiger Untersuchungen ist auf Grund folgender Voraussetzungen möglich:

1. Man muss den Stickstoff, der in den angereicherten Präparaten meist in Form von Ammoniumsalzen vorliegt, in die zu untersuchende Verbindung einführen können. Bei organischen Substanzen wird dieses Ziel am einfachsten durch Nitrierungs- oder Diazotierungs-Reaktionen erreicht. Zur Herstellung des dazu benötigten Nitrates bzw. Nitrites wird das Ammoniumsalz mit Bromlauge zu freiem Stickstoff oxydiert und dieser im Hochspannungslichtbogen mit Sauerstoff zu Stickoxyden umgesetzt, die endlich weiter zu Kaliumnitrat bzw. Natriumnitrit aufgearbeitet werden¹⁾.

2. Es muss die Möglichkeit bestehen, die Reaktionsprodukte nach beendetem Versuch durch dem Einzelfall angepasste Trennmethode rein darzustellen.

3. Die Messung des Isotopengehaltes der Proben erfordert eine mit kleinen Substanzmengen arbeitende, relativ genaue Analyse-methode. Bei einem Materialverbrauch von nur 0,5 bis 1 mg Ammoniumchlorid pro Analyse leistet dies die im ersten Teil der Dissertation beschriebene quantitative Auswertung des N_2 -Molekülspektrums, deren relativer Fehler auch bei kleinen ^{15}N -Konzentrationen nicht mehr als 2–3 % beträgt. Zur Analyse muss der Stickstoff elementar vorliegen. Man führt ihn daher nach *Kjeldahl* in Ammoniumchlorid über und oxydiert dieses durch Destillation über Kupferoxyd zu freiem Stickstoff.

¹⁾ K. Clusius & H. Hürzeler, *Helv.* **35**, 1524 (1952).

I. Eine spektroskopische Mikromethode zur Bestimmung von ^{15}N .

1. Zur spektroskopischen Analyse von $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Gemischen ist eine Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Bandenköpfe zweier Molekelsorten notwendig. Verwendet man zur Messung die photographische Platte, so muss man die Schwärzungen der für die Intensitätsbestimmung benützten Bandenköpfe ungefähr gleich machen. Eine früher veröffentlichte Methode¹⁾ erreichte das durch Variieren der Belichtungszeiten. Der Rechnung wurde das kombinierte *Stark-Schwarzschild*sche Gesetz (vgl. Gleichung 10) zugrunde gelegt. Spätere Messungen zeigten, dass die Übereinstimmung der mit der Methode erhaltenen und der aus Druck und Volumen berechneten Werte einer Verdünnungsreihe (vgl. Tab. 4 der früheren Veröffentlichung) bei der Annahme eines konstanten Exponenten p nur durch zwei sich gegenseitig kompensierende Effekte möglich wurde, nämlich 1. einen nicht konstanten Exponenten p^2), 2. eine Vergrösserung der Schwärzung des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Bandenkopfes infolge eines Untergrundes.

Es gelang nun, durch die Anwendung von Sektoren zur Schwächung der Lichtintensität³⁾ den Einfluss von p auf die Ergebnisse ganz auszuschalten und den Untergrundeffect rechnerisch zu erfassen.

2. Das zu untersuchende Gas wird unter 5,0–5,5 mm Druck in ein elektrodenloses Entladerohr aus Pyrexglas eingefüllt. Die Anregung des Spektrums geschieht durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung an einen Belag von Cu-Folie, der um die erweiterten Enden des Entladungsrohres gewickelt ist. Die wichtige zeitliche Konstanz der Anregungsleistung konnte durch die Benützung eines stabilisierten Hochfrequenzsenders als Stromquelle sehr genau eingehalten werden. Wir sind Herrn Prof. Dr. H. Staub, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Zürich, für die Mitteilung des Schaltschemas und für seine Hilfe bei der Einregulierung des Geräts zu grossem Dank verpflichtet. Die Montage wurde von Herrn E. Spalinger rasch und sauber durchgeführt.

Fig. 1 zeigt die Aufnahmeanordnung. Das Entladerohr E befindet sich möglichst nahe an der vorderen Wand eines Gefässes Q

¹⁾ M. Hoch & H. R. Weisser, *Helv.* **33**, 2128 (1950). Ebenda siehe Gleichungen 1–7 und die Vorschrift für die Füllung der Entladeröhre.

²⁾ Siehe z. B. G. Scheibe, H. Mark & R. Ehrenberg, *Spektroskopische und radiometrische Analyse*, S. 163, Akad. Verlagsges., Leipzig 1933.

³⁾ G. M. Pool, *Z. Physik* **29**, 311 (1924); H. v. Halban, G. Kortüm & B. Szigeti, *Z. Elektrochemie* **42**, 628 (1936).

aus klarem Quarzglas, das so weit mit Paraffinöl gefüllt ist, dass die Flüssigkeit den gasgefüllten Rohrteil völlig bedeckt. Lässt man nämlich das Entladerohr in Luft brennen, so findet man ein zeitliches Absinken des Wertes für die ^{15}N -Konzentration, das wahrscheinlich durch Eindringen von Luft durch die erhitzte Glaswand in das Rohrinnere hervorgerufen wird. Das durch einen dauernden Luftstrom gekühlte Paraffinöl verhindert diesen Effekt. Die richtige Justierung der Anordnung ist dann erreicht, wenn ein ca. 4 mm langer Teil der scharfen Abbildung des kapillaren Mittelstücks von E, der auf dem etwa 0,05 mm weit geöffneten Spalt Sp des Spektrographen mit einem Fenster ausgeblendet wird, bei langsamer Rotation des Sektors

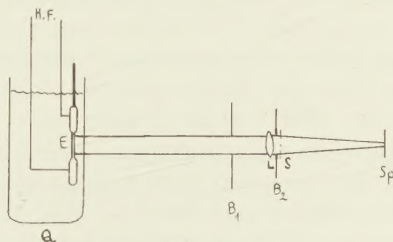


Fig. 1.

Anordnung zur Aufnahme ultravioletter Stickstoffbanden.

Q = Quarzgefäß; E = zum Spektrographenspalt Sp paralleler kapillarer Mittelteil des Entladerohres; B₁, B₂' = Blenden; L = Quarzlinse; S = rotierender Sektor (ca. 500 U/Min.).

keine lokalen Intensitätsschwankungen zeigt. In einem Quarzspektrographen Modell „Large“ der Firma Adam Hilger, London, wird das Licht zerlegt und auf Ilford thin film half-tone Platten (backed) aufgenommen, die mit dem von der Firma angegebenen stark alkalischen Entwickler ID 13 drei Minuten bei 18° entwickelt werden. Die Schwärzungsmessung geschieht mit einem Photometer nach Moll der Firma Kipp en Zonen, Delft, durch Ablesen einzelner Ausschläge.

3. Das Prinzip der Auswertung der Aufnahmen sei für Konzentrationen von weniger als 10% ^{15}N gezeigt, weil praktisch nur in diesem Gebiet der Untergrundeffect eine Rolle spielt. Die früher abgeleitete Gleichung (7) erhält dafür die Form:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_s} = 2 \frac{i_{^{14}\text{N}_2}}{i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}} \quad (7a)$$

$i_{^{14}\text{N}_2}/i_{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}$ ist dabei das theoretisch geforderte Verhältnis der Intensitäten des $^{14}\text{N}_2$ - und des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Bandenkopfes ohne Berücksichtigung des Untergrundeffectes, das demnach für ein bekanntes Konzentrationsverhältnis γ_1/γ_s gegeben ist. Für die mit dem Photometer gemessene Schwärzung S gilt:

$$S = \log \frac{I_0}{I} \quad (8)$$

(I_0 = vom ungeschwärzten Teil der Platte hindurchgelassene Intensität der Photometerlichtquelle; I = von der Plattenstelle mit der Schwärzung S hindurchgelassene Intensität der Photometerlichtquelle.)

Es gilt nun, zwischen der Gleichung (7a) und den nach (8) erhaltenen Schwärzungen der Bandenköpfe eine Beziehung herzustellen. Dazu wird ein Intervall zweier aufeinanderfolgender Sektorenwinkel α und α' ($\alpha > \alpha'$), so gewählt, dass das gesuchte Intensitätsverhältnis $(i_{14N_2}/i_{14N^{15}N})_g$, das den Untergrundeffect einbegreift und deshalb zum Unterschied von dem der Gleichung (7a) den Index g erhält, die Bedingung

$$\frac{360}{\alpha} \leq \left(\frac{i_{14N_2}}{i_{14N^{15}N}} \right)_g \leq \frac{360}{\alpha'} \quad (9)$$

erfüllt, also von den beiden Sektorwinkeln eingeschlossen wird. Nun wird in einer ersten Serie das Emissionsspektrum des zu analysierenden Isotopengemisches zuerst ohne Sektor ($\alpha_0 = 360^\circ$) mit einer bestimmten Belichtungszeit aufgenommen. Anschliessend macht man eine Aufnahme mit der gleichen Belichtungszeit unter Verwendung des Sektors mit dem Öffnungswinkel α . Auf dieser zeigt also der $^{14}N_2$ -Bandenkopf eine etwas stärkere Schwärzung als der $^{14}N^{15}N$ -Kopf auf der Aufnahme ohne Sektor. Durch Wiederholung des Verfahrens werden auf ein und dieselbe Platte neun Paare von Aufnahmen mit von Paar zu Paar in ungefähr logarithmischer Skala ansteigenden Belichtungszeiten t gebracht (z. B. $t = 27, 36, 48, 66, 90, 120$ sec. usw.). In den Aufnahmen ohne Sektor photometriert man den $^{14}N^{15}N$ -Kopf (Schwärzung = $S_{14N^{15}N}$) und in denen mit Sektor den der leichten Molekel (Schwärzung = S_{14N_2}). Bei richtiger Wahl der Zeiten werden für das Intervall zwischen t und etwa $10 t$ beim Auftragen der Schwärzungen gegen $\log t$ auf dem gleichen Millimeterpapier die linearen Teile zweier Schwärzungskurven (im folgenden kurz als Schwärzungskurven bezeichnet) zwischen ca. $S = 0,3$ und $S = 1,3$ erhalten. Das Abwechseln der Aufnahmen mit und ohne Sektor hat den Zweck, eine eventuell im Laufe der Gesamtbrennzeit des Rohres auftretende kleine Änderung der emittierten Intensität herauszumitteln. Nach *Stark & Schwarzschild* gilt¹⁾:

$$S_{14N_2} = \gamma \log \frac{i_1 t_{14N_2}^{p_1}}{a}, \quad S_{14N^{15}N} = \gamma \log \frac{i_2 t_{14N^{15}N}^{p_2}}{a}. \quad (10)$$

(t_{14N_2} , $t_{14N^{15}N}$ = Belichtungszeiten der beiden Bandenköpfe;

i_1 = Intensität des durch den Sektor geschwächten $^{14}N_2$ -Kopfes²⁾;

i_2 = den Untergrundeffect einschliessende Intensität des $^{14}N^{15}N$ -Kopfes;

p_1 bzw. p_2 = zur Intensität i_1 bzw. i_2 gehörende *Schwarzschild*-Exponenten;

γ, a = nur von der Emulsion der Platte abhängige Konstanten.)

¹⁾ Siehe z. B. *L. S. Ornstein, W. J. H. Moll & H. C. Burger*, Objektive Spektralphotometrie, S. 50, Sammlung Vieweg (1932).

²⁾ Der Untergrundeffect kann hier vernachlässigt werden.

Dabei ist nach der Voraussetzung überall $S_{14N_2} > S_{14N^{15}N}$ für $t_{14N_2} > t_{14N^{15}N}$. Für alle Schnittpunkte von zur $\log t$ -Achse parallelen Geraden mit den Schwärzungskurven gilt $S_{14N_2} > S_{14N^{15}N}$ und $t_{14N_2} > t_{14N^{15}N}$. Der Abstand d zweier Schnittpunkte ist bei parallelen Schwärzungskurven unabhängig von S . Im Falle kleiner Abweichungen von der Parallelität wird das Mittel der Abstände bei $S = 0,3$ und $S = 1,0$ genommen und man erhält:

$$\log \left(\frac{t_{14N^{15}N}}{t_{14N_2}} \right) = d > 0. \quad (11)$$

Der verwendete Sektorensatz, eine aner kennenswerte Präzisionsarbeit des Institutsmechanikers, Herrn *H. Gerber*, erfüllte an jeder Stelle des überstrichenen Gebietes ($1,607 < \log 360/\alpha < 0,0594$) die Bedingung $z/z' = 1,334$, was zusammen mit der Beziehung (9) auf:

$$1 \leq \frac{i_1}{i_2} \leq \frac{\alpha}{\alpha'} \leq 1,334 \quad (12)$$

führt. Für ein solches nicht weit vom Werte 1 entferntes Intensitätsverhältnis kann man als gute Näherung in (10) setzen:

$$p_1 = p_2 = p = \text{const.} \quad (13)$$

Für $S_{14N_2} = S_{14N^{15}N}$ gehen damit die Gleichungen (10) über in:

$$\log \frac{i_1}{i_2} = p \log \frac{t_{14N^{15}N}}{t_{14N_2}}. \quad (14)$$

Wenn man ausser (11) noch berücksichtigt, dass i_1 durch den Sektor im Verhältnis $\alpha/360$ abgeschwächt ist, kommt:

$$\log \frac{360}{\alpha} + p d = \log \left(\frac{i_{14N_2}}{i_{14N^{15}N}} \right)_g \quad (15)$$

mit unbekanntem p .

Ohne das Entladerohr auszuschalten, schliesst man unmittelbar eine zweite Serie von 9 Aufnahmepaaren mit je zwei gleichen Belichtungszeiten an und verfährt, abgesehen von der Verwendung des Sektors $\alpha' < \alpha$ an Stelle von α , genau so wie bei der ersten Serie. Folglich erscheint hier bei jedem Paar der $^{14}N_2$ -Kopf etwas weniger geschwärzt als der der Mischmolekel. Die bereits oben angestellten Überlegungen ergeben analoge Gleichungen. Hinsichtlich ihrer Funktion gleiche Grössen der ersten und zweiten Serie werden bei sonst für beide Serien gleichen Bezeichnungen in der zweiten Serie rechts oben mit einem Strich versehen.

Da hier das gleiche Rohr mit den gleichen Entladungsbedingungen wie in Serie 1 als Lichtquelle dient, gelten ausserdem die neuen Beziehungen:

$$i_2' = i_2, \quad \frac{i_1}{i_1'} = \frac{\alpha}{\alpha'} \leq 1,334 \quad (12')$$

und

$$p_1' = p_2' = p. \quad (13')$$

Durch Zusammenfassung von (15) mit der vom Leser leicht selbst abzuleitenden analogen Gleichung (15') ergibt sich nach Einführung der Absolutwerte $|d| = d$ und $|d'| = -d'$:

$$\log \left(\frac{i_{^{14}\text{N}_2}}{i_{^{14}\text{N}_2\text{N}}} \right)_g = \frac{|d| \log \frac{360}{\alpha'} + |d'| \log \frac{360}{\alpha}}{|d| + |d'|} \quad (16)$$

Durch Inkonstanz von p in den Resultaten der Gleichung (16) hervorgerufene Fehler sind unter den einschränkenden Bedingungen (12') Grössen zweiter Ordnung. Es sei noch bemerkt, dass Gleichung (16), für $d = 0$, $d' = 0$ und $d = d'$ offensichtlich die richtigen Werte liefert.

Der Quotient $(i_{^{14}\text{N}}/i_{^{14}\text{N}_2\text{N}})_g$ stellt also das wahre Verhältnis der Intensitäten des auf die Platte gelangenden Lichtes bei den Wellenlängen dar, die der Lage der miteinander verglichenen Bandenköpfe entsprechen, ist aber erst nach der Berücksichtigung des Untergrundes auch ein wahres Mass für die Häufigkeit der Molekelsorten. Nimmt man nun an, dass zu $i_{^{14}\text{N}_2}$, der auf der Mischmolekel allein beruhenden Intensität, bei der gleichen Wellenlänge eine wegen des Ansteigens der Belichtungszeiten mit der $^{14}\text{N}_2$ -Konzentration $i_{^{14}\text{N}}$ proportionale Intensität $*i_{^{14}\text{N}}$ additiv als Untergrund hinzukommt, so muss gelten:

$$\log \left(\frac{i_{^{14}\text{N}}}{i_{^{14}\text{N}_2\text{N}}} \right)_g = \log \frac{i_{^{14}\text{N}}}{i_{^{14}\text{N}_2\text{N}} + *i_{^{14}\text{N}_2}} \quad (17)$$

Für zwei verschiedene $^{14}\text{N}_2$ -Konzentrationen (Index 1 bzw. 2) erhält man nach der Voraussetzung:

$$\frac{(*i_{^{14}\text{N}_2})_1}{(*i_{^{14}\text{N}_2})_2} = \frac{(i_{^{14}\text{N}_2})_1}{(i_{^{14}\text{N}_2})_2} \quad (18)$$

Kennt man also eine einzige ^{15}N -Konzentration, bei der der Untergrundeffect nicht allzu klein ist, so kann man nach (17) und (18) $\log (i_{^{14}\text{N}}/i_{^{14}\text{N}_2\text{N}})_g$ für eine beliebige andere Konzentration berechnen. Die gute Übereinstimmung der aus einem Eichpunkt bei 1,40% ^{15}N für einige andere Konzentrationen berechneten Werte, die in Tab. 1 mit $\log_{\text{ber}}$ bezeichnet sind, mit den tatsächlich durch Schwärzungsmessung gefundenen beweist die Richtigkeit der Annahme $*i_{^{14}\text{N}} \sim i_{^{14}\text{N}}$.

Zur Herstellung einer Reihe von Eichsubstanzen wurde nach sorgfältiger Trocknung eine bestimmte Gewichtsmenge Ammoniumchlorid mit 31,9% ^{15}N mit einer ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Menge von gewöhnlichem NH_4Cl (0,37% ^{15}N) zusammen aufgelöst und die Lösung wieder zur Trockene eingedampft. Die so erhaltene Substanz mit definiertem ^{15}N -Gehalt wurde dann auf die gleiche Art weiter verdünnt.

¹⁾ A. O. Nier, Phys. Rev. **77**, 789 (1950).

4. Für die Bestimmung von Konzentrationen zwischen 10% und 90% ^{15}N kann man immer zwei Köpfe der 1,0- bzw. 0,1-Bande so wählen, dass ihr Intensitätsverhältnis I_1/I_2 zwischen zwei Sektoren eingeschlossen wird. Hier ist ein anderer Untergrundeffect zu berücksichtigen. Es werden nämlich auch bei den Aufnahmen mit Sektor, in denen man entweder die $^{14}\text{N}_2$ -Kante der 1,0- bzw. die $^{15}\text{N}_2$ -Kante der 0,1-Bande selbst oder die ihnen näher liegenden Köpfe photometrieren muss, die von diesen Kanten weiter entfernten Bandenköpfe sichtbar. Zwischen ihnen zeigt das Photometer in vielen Fällen noch eine merkliche Schwärzung an. Das von dieser an einer Stelle des Zwischenraumes angenommene Minimum zieht man jeweils von dem im Schwärzungsschatten liegenden Bandenkopf ab und bekommt richtige Ergebnisse¹⁾, indem man das nach diesem Verfahren korrigierte Intensitätsverhältnis dem theoretischen gleichsetzt. Um die Korrektur möglichst klein zu halten, werden für die Messungen die in Tab. 2 aufgeführten Bandenköpfe verwendet, die die Bedingung $2,0 \leq I_1/I_2 \leq 8,0$ erfüllen.

Tabelle 2.

Für die ^{15}N -Analysen benutzte Bandenköpfe.

% ^{15}N	Bande	Bandenköpfe
0—20	1,0	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{14}\text{N}_2$
20—50	1,0	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}_2$
50—80	0,1	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{14}\text{N}_2$
80—100	0,1	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}_2$

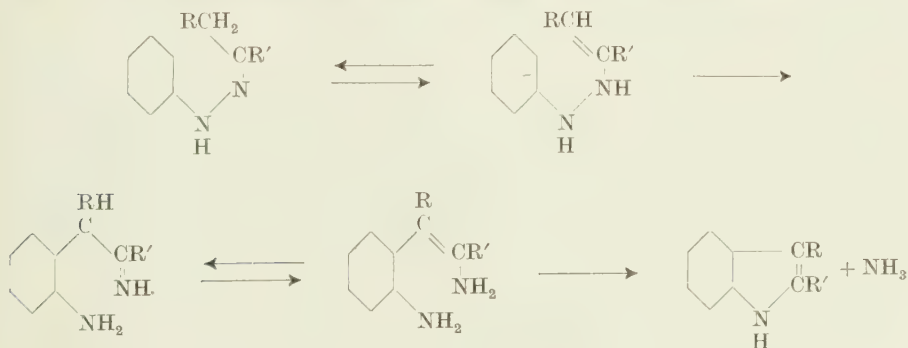
Auf welche Weise bei Konzentrationen über 90% ein Untergrundeffect berücksichtigt werden muss, konnte wegen des Fehlens von Standardsubstanzen mit derartig hohen ^{15}N -Gehalten experimentell nicht ermittelt werden.

Die spektroskopische Mikromethode bewährte sich als unentbehrliches Hilfsmittel für eine grosse Anzahl von chemischen Untersuchungen, die am physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich durchgeführt wurden. Stets fanden wir eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den mit der Methode gefundenen Werten.

¹⁾ Es wurde z. B. für eine Standardsubstanz ein Wert von 32,1% ^{15}N anstatt des vom Lieferanten angegebenen Gehaltes von 31,9% ^{15}N gefunden.

II. Zum Mechanismus der *Fischer'schen* Indolsynthese.

1. Zur Erklärung der eigenartigen Synthese von Indolderivaten aus Phenylhydrazonen nach *E. Fischer* nimmt man jetzt gewöhnlich den von *R. Robinson*¹⁾ vorgeschlagenen Reaktionsverlauf an:



¹⁾ *R. Robinson*, Soc. **113**, 639 (1918); **125**, 827 (1924).

Zugunsten dieser Annahme spricht die Erfahrung, dass aliphatische ω, ω' -Diamine unter Ammoniakaustritt einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden. Ferner ist die Isolierung eines vielleicht im Sinne des *Robinson'schen* Vorschlags konstituierten Zwischenproduktes zu erwähnen, das kürzlich *Plieninger* beschrieben hat¹⁾.

Im folgenden berichten wir über Versuche mit schwerem Stickstoff, durch welche die *Robinson'sche* Deutung praktisch zur Gewissheit erhoben wird. Dafür wird zunächst in einem vorbereitenden Schritt gezeigt, dass bei der Synthese von α -Methylindol der kernständige Stickstoff des Phenylhydrazons sich im Indolring wiederfindet, während der kernentfernere Stickstoff als Ammoniak austritt. Dieses Ergebnis ist mit dem älteren Befund von *Allen & Wilson* im Einklang, die bei der Synthese von α -Phenylindol ebenfalls den Einbau des kernständigen Stickstoffatoms des Hydrazons in den Indolring nachwiesen; doch haben diese Autoren die isotope Zusammensetzung des abgespaltenen Ammoniaks nicht geprüft²⁾. Im zweiten Schritt zeigen wir bei der Synthese von 2-Aminobenzthiazol, dass vor dem Ringschluss ein Zwischenprodukt auftreten muss, dessen Konstitution einem ω, ω' -Diamin entspricht.

Die Isotopenanalyse erfolgte wieder mit der bandenspektroskopischen Mikromethode³⁾, die weiter entwickelt wurde. Die Arbeit wurde mit eigens für die ^{15}N -Versuche reservierten und auf einen etwaigen Stickstoffgehalt geprüften Chemikalien ausgeführt. Sehr erleichtert wurden alle Diazotierungen durch den Besitz von 99,9% reinem, markiertem Natriumnitrit (2,50% $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$), bei dessen Synthese uns Herr Dipl. chem. *H. Hürzeler* und Fr. *U. Lüthi* freundlichst unterstützten. Alle Umsetzungen wurden zunächst in Blindversuchen durchprobiert.

2. α -Methyl-Indol. Die Synthese des als Ausgangsmaterial dienenden markierten Phenylhydrazins wurde schon beschrieben⁴⁾. 0,3 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^{15}\text{NH}_2$ wurden mit 0,3 g Aceton gemischt und 45' im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Mischung wurde mit 1 g trockenem Zinkchlorid versetzt und einige Min. im Ölbad auf 180° erhitzt, nach dem Abkühlen mit 10 cm³ verdünnter Salzsäure (1:3) in einen Rundkolben gespült und das α -Methylindol mit Wasserdampf abgetrieben. Das erst als Öl abgeschiedene Produkt wurde nach dem Erstarren aus wenig Petroläther umkristallisiert (Smp. 59°) und darauf nach *Kjeldahl* in Ammoniumchlorid übergeführt. Aus diesem wurde, wie früher beschrieben, der Stickstoff in Freiheit gesetzt und in Entladerohre zur Isotopenanalyse abgefüllt.

Der Kolbenrückstand von der Indol-Destillation wurde stark alkalisch gemacht und der bei der Synthese abgespaltene Ammoniak in eine Vorlage mit 5 cm³ 2-n. Salzsäure destilliert. Da das Destillat durch Nebenprodukte der Synthese verunreinigt war, wurde es zur Trockene eingedampft und der Rückstand in einer Mikrowaschflasche mit 2 cm³ kalter konz. Kalilauge versetzt. Darauf konnte bei 0° durch einen mehrstündigen, reinen Wasserstoffstrom das Ammoniak sauber herausgeholt und in 5 cm³ 2-n. Salzsäure

¹⁾ *H. Plieninger*, B. **83**, 273 (1950).

²⁾ *C. F. H. Allen & C. V. Wilson*, Am. Soc. **65**, 611 (1943).

³⁾ *M. Hoch & H. R. Weissner*, Helv. **33**, 2128 (1950).

⁴⁾ *K. Clusius & M. Hoch*, Helv. **33**, 2122 (1950).

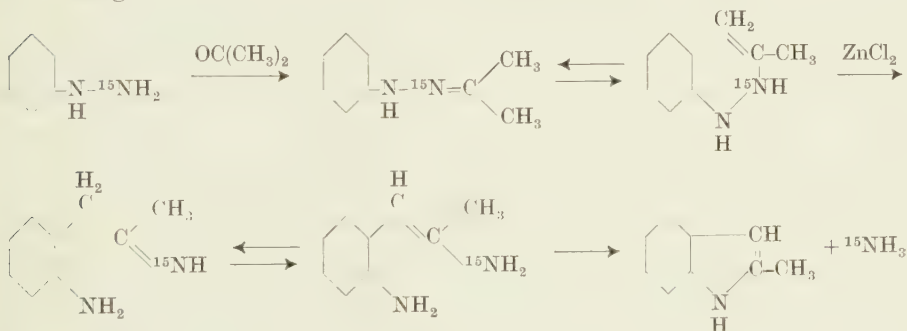
aufgefangen werden. Diese schonende „kalte Destillation“ des Ammoniaks ist eine von uns immer wieder benutzte Reinigungsoperation von Stickstoffproben, die als Ammoniumchlorid vorliegen.

Tabelle 1.
Isotopenanalysen der α -Methylindolsynthese.

Substanz	Durchschnittlicher Gehalt an ^{15}N in Atom-%		Atom-% ^{15}N berechnet gefunden
	gefunden	berechnet*)	
$\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (zur Phenylhydrazinsynthese benutzt)	2,50	—	—
Phenylhydrazin		1,43 ₅	1,00 ₃
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^{15}\text{NH}_2$		(— 0,37 + 2,50) 2	
α -Methyl-Indol	0,367	0,37	1,00 ₃
Abgespaltener Ammoniak	2,50	2,50	1,00 ₀

*) Auf den ^{15}N -Gehalt des Natriumnitrits bezogen.

Die Isotopenanalysen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bei der Auswertung muss berücksichtigt werden, dass gewöhnlicher Stickstoff stets 0,37% ^{15}N enthält, wenn man die letzte Häufigkeits-Bestimmung von *Nier* zugrundelegt¹⁾. Die Analysen sind mit folgender Formulierung des Reaktionsmechanismus quantitativ im Einklang:



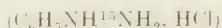
Damit ist gezeigt, dass der kernständige Stickstoff des Phenylhydrazons in den Indolring eintritt, während das andere Stickstoffatom als Ammoniak abgespalten wird. Ein schlüssiger Beweis für den angegebenen Mechanismus, der das intermediäre Auftreten eines Diamins verlangt, ist auf diese Weise allerdings nicht zu erbringen.

3. 2-Aminobenzthiazol. Doch lässt sich diese Lücke schliessen, wenn man die Synthese von 2-Aminobenzthiazol über 1-Phenylthiosemicarbazid mit dem gleichen markierten Phenylhydrazin als

¹⁾ A. O. *Nier*, Phys. Rev. **77**, 789 (1950).

Ausgangsmaterial durchführt. *H. Wieland* hat schon 1913 auf die tiefgehende Parallele dieser Reaktion zur Indolsynthese hingewiesen¹⁾.

Nach *E. Fischer & E. Besthorn*²⁾ wurde 0,85 g Phenylhydrazinhydrochlorid

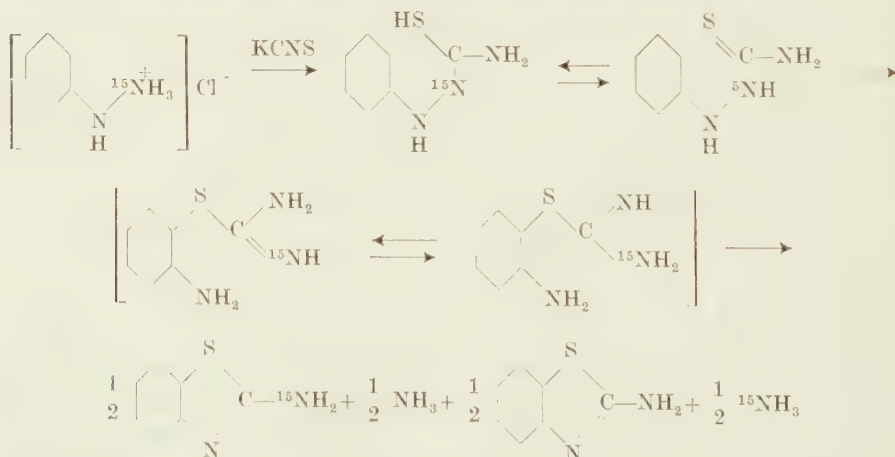


mit 1 g Kaliumrhodanid in 3 cm³ absolutem Alkohol 12 Std. auf dem Wasserbad am Rückflusskuhler erhitzt und die erhaltene Lösung über Nacht der Kristallisation überlassen. Nach dem Abfiltrieren und Auslaugen des Kaliumchlorids aus der Kristallmasse mit kaltem Wasser wurde der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Das so erhaltene 1-Phenylthiosemicarbazid (0,3 g) vom Smp. 200–201° erhitzten wir mit 1,5 cm³ Salzsäure (1:1) 10 Std. im Rohr auf 125–130°. Das beim Erkalten abgeschiedene Hydrochlorid des 2-Aminobenzthiazols löste sich leicht in wenig Wasser. Es wurde mit Tierkohle entfärbt und mit Chlorwasserstoffgas erneut gefällt. Nach dem Fällen mit Kalilauge. Umkristallisieren aus heissem Wasser und Trocknen schmolz die freie Base bei 129°.

Aus der Mutterlauge der Semicarbazidspaltung fiel der grösste Teil des in ihr noch enthaltenen 2-Aminobenzthiazols bei der Zugabe von Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion aus, da die Base in kaltem Wasser schwer löslich ist. Nach dem Abfiltrieren und Ansäuern mit Salzsäure wurde eingedampft und der Trockenrückstand zur Gewinnung des Ammoniaks einer „kalten Destillation“ unterworfen.

Das erhaltene 2-Aminobenzthiazol wurde ebenso wie ein Teil des 1-Phenylthiosemicarbazids kjeldahlisiert, um alle Schritte der Synthese zu überprüfen. Um keinen Stickstoff zu verlieren, wurde die Reduktion äusserst schonend eingeleitet. Dazu erhitzte man 50 mg Substanz 1/2 Std. mit 4 cm³ konz. Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,7) unter Zusatz von einer Spur roten Phosphors. Dann wurde der Kolbenhals mit Wasser gespült und nach Zugabe von 10 cm³ reiner Schwefelsäure Jodwasserstoff und Jod durch starkes Erhitzen abgetrieben. Schliesslich wurde nach Zusatz einer Spatelspitze Quecksilberoxyd die Mischung auf die gewöhnliche Art zu Ende aufgearbeitet.

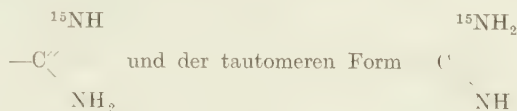
Die Formulierung dieser der Indoldarstellung völlig analogen Synthese verlangt im Sinne *Robinson's* folgende Schritte:



¹⁾ *H. Wieland*, Die Hydrazine (Stuttgart, Verlag F. Enke) 1913, S. 219, 220.

²⁾ *E. Fischer & E. Besthorn*, A. **212**, 325, 326 (1882). Die Autoren schreiben Ammoniumrhodanid vor; wir benutzten das Kaliumsalz, um an dieser Stelle nicht unnötig Stickstoff mit der Ammoniumgruppe einzuführen.

Mit diesem Schema sind nun die in Tab. 2 zusammengestellten Isotopenanalysen in der Tat quantitativ im Einklang. Äusserst wichtig ist dabei das in der zweiten Zeile angenommene desmotrope Gleichgewicht, das in der Verschiebung eines Protons zwischen Amid- und Imidgruppe besteht. Es soll sich bei der Reaktionstemperatur rascher einstellen, als die Komponenten durch Ringschluss weiterreagieren. Der energetische Unterschied zwischen dem Diamin mit der Konfiguration



bzw. den mesomeren Formen



ist sicher klein gegen kT , so dass für beide Formen die Cyclisierung gleich schnell erfolgt. Dann müssen die in der letzten Zeile angegebenen Endprodukte sich je zur Hälfte bilden. Nur diese Annahme, die den *Robinson'schen* Mechanismus voraussetzt, ist mit der Deutung der ${}^{15}\text{N}$ -Analysen widerspruchsfrei verträglich. Dabei ist aus Analogiegründen die beim Ringschluss zum Indol bewiesene Tatsache benutzt, dass das kernständige Stickstoffatom des Hydrazons in den heterocyclischen Ring eingebaut wird.

Tabelle 2.

Isotopenanalysen der 2-Aminobenzthiazolsynthese.

Substanz	Durchschnittlicher Gehalt an ${}^{15}\text{N}$ in Atom-%		Atom-% ${}^{15}\text{N}$ berechnet gefunden
	gefunden	berechnet*) aus dem Reaktionsschema S. 403	
$\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (zur Phenylhydrazinsynthese benutzt) . . . }	2,50	—	—
Phenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^{15}\text{NH}_2$	1,43	$1,43_5 \left(= \frac{2,50 + 0,37}{2} \right)$	$1,00_3$
1-Phenylthiosemicarbazid . . .	1,07	$1,08_0 \left(= \frac{2,50 + 2 \cdot 0,37}{3} \right)$	$1,00_8$
2-Aminobenzthiazol	$0,90_5$	$0,90_3 \left(= \frac{2,50 + 3 \cdot 0,37}{4} \right)$	$0,99_8$
Ammoniak	1,40	$1,43_5 \left(= \frac{2,50 + 0,37}{2} \right)$	$1,02_3$

*) Auf den ${}^{15}\text{N}$ -Gehalt des Natriumnitrits bezogen.

Bei allen Reaktionen mit schwerem Stickstoff muss die Summe der gesamten an der Reaktion teilnehmenden ^{15}N -Atome in den Ausgangs- und Endprodukten dieselbe sein. Ist dies nicht der Fall, so hat man damit einen Hinweis, dass Nebenreaktionen auftreten, die mit der Hauptreaktion mindestens ein Reaktionsprodukt gemeinsam haben. Bei der Tab. 2 führt die Summenbildung auf folgendes Ergebnis:

$$\begin{array}{l} \sum ^{15}\text{N}_{\text{Ausgangsprod.}} = 2,50 + 2 \cdot 0,37 = 3,24 \quad \left| \quad \sum \text{Ausgangsprod.} = 1,00_8 \right. \\ \sum ^{15}\text{N}_{\text{Endprod.}} = 2 \cdot 0,905 + 1,40 = 3,21 \quad \left| \quad \sum \text{Endprod.} \right. \end{array}$$

Im allgemeinen ist die $\sum ^{15}\text{N}$ (Endprodukte) etwas kleiner als die $\sum ^{15}\text{N}$ (Ausgangsprodukte), weil alle zufälligen Verunreinigungen, die kjeldahlisierbaren Stickstoff enthalten, nur einen ^{15}N -Gehalt von 0,37% mitbringen können.

Es sei nachdrücklich betont, dass den Analysen nach die Chance des äusseren Stickstoffatoms des Phenylhydrazins, in der Aminogruppe des Endproduktes aufzutreten, genau so gross ist wie die des mit dem Thiocyanat eingeführten Stickstoffs. Diese Tatsache verlangt eindeutig einen hypothetischen Zwischenkörper, in dem diese beiden Stickstoffatome eine gleichwertige Funktion ausüben. Es entfällt durch die Isotopenanalyse jede ersichtliche Möglichkeit eines Mechanismus, bei dem etwa das äussere markierte Stickstoffatom als Ammoniak „irgendwie herausgerissen“ wird, — eine Annahme, die man nach dem Analysenergebnis beim Indol immerhin noch hätte machen können.

4. Wir müssen schliesslich noch den Einwand entkräften, dass ein Austauschgleichgewicht folgender Art besteht:



Falls sich ein derartiges Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstanten $K = 1$ einstellen sollte, erhielte man ebenfalls die Analysenergebnisse von Tab. 2 und könnte dann über den mutmasslichen Reaktionsmechanismus ebensowenig etwas aussagen wie bei der α -Phenyl-, bzw. α -Methyl-Indolbildung. Aber dieses Gleichgewicht existiert nicht.

Wir erhitzen 23,2 mg gewöhnliches 2-Aminobenzthiazol (1 Mol.) mit 16,6 mg $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ (2 Mol.) von 2,50% ^{15}N -Gehalt in 0,15 cm³ HCl (1:1) 10 Std. im Rohr auf 125–130°. Hinterher wurden die Reaktionsteilnehmer wie beschrieben getrennt und aufgearbeitet. Die Isotopenanalyse ergab die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte, aus denen einwandfrei hervorgeht, dass die Aminogruppe des Benzthiazols mit Ammoniumionen nicht auszutauschen vermag.

Es ist jedoch zu bemerken, dass der ^{15}N -Gehalt des Ammonchlorids an der Fehlergrenze tiefer liegt, während die Stickstoffanalyse der organischen Verbindung innerhalb der Fehlergrenze

mit dem Wert für die normale Isotopenmischung stimmt. Zum Verständnis dieser Beobachtung verhalf uns die Betrachtung der $\Sigma^{15}\text{N}$. Es ist

$$\left. \begin{aligned} \Sigma^{15}\text{N vor} &= 2 \cdot 2,50 + 0,37 = 5,37 \\ \Sigma^{15}\text{N nach} &= 2 \cdot 2,42 + 0,38_3 = 5,22_3 \end{aligned} \right\} \frac{\Sigma^{15}\text{N vor}}{\Sigma^{15}\text{N nach}} = 1,02_8$$

Der ^{15}N -Gehalt des Ammoniumchlorids ist also nach der Reaktion merklich niedriger als der Erhöhung des ^{15}N -Gehalts in der organischen Verbindung entspricht. Darin liegt ein Hinweis auf die Bildung von etwas leichtem NH_4Cl aus organischem Material in einer Nebenreaktion.

Tabelle 3.

Austauschversuch der Aminogruppe des 2-Aminobenzthiazols mit Ammoniumionen.

Herkunft	Atom-% ^{15}N gefunden	Atom-% ^{15}N berechnet	
		ohne Austausch	mit Austausch
vor dem Versuch	$\left\{ \begin{array}{l} ^{15}\text{NH}_4\text{Cl} \\ 2\text{-Aminobenzthiazol} \end{array} \right.$	2,50 0,37	— —
nach dem Versuch	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{Cl} \\ 2\text{-Aminobenzthiazol} \end{array} \right.$	2,50 0,37	$1,79 = \left(\frac{0,37 + 2 \cdot 2,50}{3} \right)$ $1,08 = \left(\frac{0,37 + 1,79}{2} \right)$

Zur Prüfung dieser Vermutung erhitzen wir 100 mg 2-Aminobenzthiazol, das auch beim Erwärmen keine Fällung mit *Nessler's* Reagenz gibt, in 1 cm³ HCl (1:1) 10 Std. im geschlossenen Rohr auf 125—130°. Die Reaktionslösung gab nach dem Abkühlen tatsächlich eine kräftige Reaktion mit *Nessler's* Reagenz, wodurch die Abspaltung von NH_4^+ -Ionen nachgewiesen ist.

Damit ist die Beweiskette für das intermediäre Auftreten eines Diamins bei einer Reaktion vom Charakter der *E. Fischer's*chen Indolsynthese geschlossen.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe von ^{15}N wird gezeigt, dass

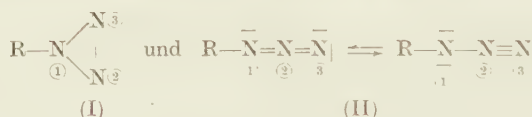
1. Bei der α -Methylindolsynthese nach *E. Fischer* das kernständige Stickstoffatom des Hydrazons in das Ringsystem eingebaut, das andere N-Atom als Ammoniak abgespalten wird;

2. bei der Synthese von 2-Aminobenzthiazol aus 1-Phenylthiosemicarbazid ein Zwischenkörper auftritt, der im Sinne der *Robinson's*chen Auffassung als ein Diamin formuliert werden muss.

III. Zur Struktur des Phenylazids.

Stand des Problems.

Für Verbindungen, die die Azidgruppe an einen organischen Rest R gebunden enthalten, sind auf Grund der bisher bekannten Tatsachen zwei Strukturen diskutiert worden, eine ringförmige und eine lineare:



1. Für die Ringformel (I) entschieden sich:

Autoren.	Begründung ihrer Ansicht (und dagegen erhobene Einwände).
<i>Th. Curtius</i> ¹⁾ .	Bildung von Phenylazid aus α -Nitrosophenylhydrazin. (Die Umlagerung von α -substituierten Arylhydrazinen in β -substituierte ist bei verschiedenen Reaktionen beobachtet worden ²⁾ .)
<i>O. Dimroth & G. Fester</i> ³⁾ .	Addition von Acetessigester an Phenylazid zu 1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure und von Acetylen an Phenylazid zu 1-Phenyl-2,3-triazol. (Nach der von den Verfassern gegebenen Formulierung des Reaktionsverlaufes müsste die N-N-Bindung leichter gesprengt werden als die N=N-Bindung. Siehe <i>J. Thiele</i> , l. c.)
<i>H. Wieland</i> ⁴⁾ .	Die Beständigkeit von Phenylazid weist auf eine von den Diazoniumsalzen verschiedene Struktur hin. (Es existieren recht beständige Diazoniumsalze.)

¹⁾ *Th. Curtius*, B. **23**, 3023 (1890).

²⁾ Siehe z. B. *H. Wieland*, „Die Hydrazine“, S. 23, Verlag F. Enke, Stuttgart (1913).

³⁾ *O. Dimroth & G. Fester*, B. **35**, 1029 (1902); B. **43**, 2219 (1910).

⁴⁾ *H. Wieland*, „Die Hydrazine“, S. 116 (l. c.).

- H. Lindemann*, Parachormessungen. (Die Parachorwerte für die Ring- und für die Kettenformel liegen sehr nahe beieinander, so dass die Struktur auf diese Weise nicht sichergestellt werden kann.)
- H. Thiele & R. Groger*¹⁾.
- N. V. Sidgwick*²⁾. Vergleich der Siedepunkte organischer Azide mit denen der entsprechenden Halogen- und Nitroverbindungen. (Die geringe Polarität und der damit zusammenhängende niedrige Siedepunkt der Azide kann mit den beiden mesomeren Grenzformeln (II) erklärt werden.)
- L. E. Sutton*³⁾. Messung der Dipolmomente von substituierten Phenylaziden, z. B. von p-Chlorphenylazid. (Die Werte für die Dipolmomente machen die lineare Anordnung der N-Atome (II) wahrscheinlicher⁴⁾.)
- A. Hantzsch*⁵⁾. Absorptionsmessungen.

2. Die Kettenformel (II) schlagen vor:

- Autoren. Begründung ihrer Ansicht.
- J. Thiele*⁶⁾. Deutung der Reduktion und anderer Reaktionen der Azide auf Grund der Annahme, dass eine —N=N— -Bindung leichter gespalten wird als eine =N—N= -Bindung.
- H. Staudinger*⁷⁾. Verschiedene Reaktionen der Azide, z. B. ihre Reduktion zu Triazen-derivaten. Stereoisomerie von aus Phenylazid hergestelltem Phenyltriazen.
- N. V. Sidgwick*, *L. E. Sutton & W. Thomas*⁸⁾. Dipol- und Parachormessungen lassen sich sowohl mit Formel (I) als auch mit den mesomeren Formelbildern (II) vereinbaren, die Werte für die Verbrennungswärmen der Azide⁹⁾ dagegen nur mit der linearen Struktur (II).
- T. C. Sutton*¹⁰⁾. Röntgenographische Messungen an Zyanurtriazid-Kristallen.
- L. O. Brockway & L. Pauling*¹¹⁾. Elektronenbeugung an Methylazid.

Die Ringformel ist für organische Azide ausserdem deshalb ziemlich unwahrscheinlich, weil für die Alkaliazide¹²⁾ auf Grund von Röntgenaufnahmen und für die Stickstoffsäure¹³⁾ auf Grund des ultraroten Spektrums die lineare Struktur als feststehend angenommen werden kann.

3. In der vorliegenden Arbeit wird nun mit Hilfe des schweren Stickstoffisotops ^{15}N die gestreckte Konstitution (II) des Phenylazids endgültig sichergestellt. Dass das Problem sich so lange einer befriedigenden Lösung entzog, lag vor allem daran, dass bei ihm die klassischen Verfahren der organischen Chemie für die Konstitutionsermittlung nicht die mindeste Beweiskraft hatten, solange man mit

1) *H. Lindemann, H. Thiele & R. Groger*, B. **61**, 1529 (1928); **63**, 715 (1930).

2) *N. V. Sidgwick*, Soc. **1929**, 1108.

3) *L. E. Sutton*, Nature **128**, 639 (1931); C. **1932**, I, 356.

4) *E. Bergmann & W. Schütz*, Z. physik. Ch. (B) **19**, 389 (1932).

5) *A. Hantzsch*, B. **66**, 1349 (1933).

6) *J. Thiele*, B. **44**, 2522 (1911).

7) *H. Staudinger*, Helv. **5**, 93 (1922).

8) *N. V. Sidgwick, L. E. Sutton & W. Thomas*, Soc. **1933**, 406.

9) *W. A. Roth & F. Müller*, B. **62**, 1190 (1929).

10) *T. C. Sutton*, Phil. Mag. [7] **15**, 1001; C. **1933**, II, 987.

11) *L. O. Brockway & L. Pauling*, Proc. Nat. Ac. Sci. (USA.) **19**, 860 (1933); C. **1933**, II, 3657.

12) Siehe z. B.: *S. B. Hendricks & L. Pauling*, Am. Soc. **47**, 2904 (1925); *L. K. Fernald*, Am. Soc. **58**, 779 (1936).

13) *G. Herzberg, F. Patat & H. Verleger*, Z. El. Ch. **41**, 522 (1935).

gewöhnlichem Stickstoff arbeiten musste. Die Ergebnisse der mehr physikalischen Methoden wurden dagegen von den Chemikern mit einiger Zurückhaltung aufgenommen, die bei einer Beweisführung mit unsicherer theoretischer Grundlage, wie etwa den Parachormessungen, auch durchaus am Platze war. Immerhin verstärkten sich bei sorgsamer kritischer Sichtung die mehr indirekten Indizien für eine lineare Struktur der N_3 -Gruppe mit der Zeit zunehmend.

Um so erfreulicher ist es, dass jetzt eine rein chemische Untersuchung dasselbe Ergebnis liefert. Denn die klassisch-organischen Methoden des Konstitutionsbeweises lassen sich sofort anwenden, wenn man das Isotop ^{15}N heranzieht. Der leitende Gedanke beruht darauf, dass bei der Ringformel die beiden Stickstoffatome (2) und (3) sterisch und energetisch gleichwertig, bei der linearen Struktur dagegen ungleichwertig sind. Setzt man daher geeignet markiertes Phenylazid zu einer Verbindung um, die sich in definierter Weise abbauen lässt, so kann die aufgeworfene Frage sofort entschieden werden. Sehr geeignet ist dafür seine Überführung durch Phenylmagnesiumbromid in Diazoamidobenzol und dessen reduktiver Abbau zu Anilin und Phenylhydrazin, bzw. Anilin und Ammoniak. Bei der zyklischen Formel muss nämlich erst der Ring geöffnet und den funktionell gleichwertigen N-Atomen (2) und (3) ihr Platz im Diazoamidobenzol zugewiesen werden. Bei der Kettenformel sind dagegen diese Plätze bereits festgelegt. Infolgedessen erhält man theoretisch eine verschiedene, experimentell prüfbare Isotopenverteilung des ^{15}N im Anilin und Ammoniak, wenn man einmal von der Kette und das andere Mal vom Ring ausgeht.

Die durchgeführten Reaktionen lieferten nicht allein die Konstitution der Azidgruppe, sondern gewährten noch einen vertieften Einblick in den Bildungsmechanismus des Phenylazids bei der Diazotierung von Phenylhydrazin. Ebenso konnte der Verlauf der durch Säuren hervorgerufenen Zersetzung des Diazoamidobenzols studiert werden.

Experimentelle Einzelheiten.

Alle Reaktionen wurden zunächst in Blindversuchen erprobt. Auf Grund der beim 1. Versuch gemachten Erfahrungen (vgl. Ann. Tab. 1) prüften wir alle Chemikalien auf einen etwaigen Stickstoffgehalt. Wir teilen zuerst ohne nähere Begründung die speziell gewählten Bedingungen für die einzelnen Versuche mit.

1. Versuch. *a*) Darstellung von markiertem $C_6H_5N_3$. Gewöhnliches Phenylhydrazin wurde unter Zusatz von Äther zwischen 0 und 5° mit Natriumnitrit (2,50%, ^{15}N) diazotiert¹⁾ und die Reaktionsmischung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das im trockenen Ätherauszug des Destillates enthaltene Azid liess sich nach der Entfernung des Lösungsmittels unter ca. 5 mm Druck und bei einer 55° nicht übersteigenden Heizbadtemperatur in die auf 20° gekühlte Vorlage übertreiben. Ein Teil des hellgelben Präparates wurde mit 5 cm³ HCl (5:3) eine Std. am Rückfluss gekocht und das sich beim Eindampfen der Mischung abscheidende Hydrochlorid des p-Chloranilins²⁾ kjeldahlisiert.

¹⁾ R. O. Lindsay & C. F. Allen, Org. Synth. **22**, 96 (1942).

²⁾ P. Griess, B. **19**, 314 (1886); E. Bamberger, A. **443**, 203 (1925).

b) Reduktion zu Diazoamidobenzol. Die nach mehrtägigem Aufbewahren im Eis-schrank etwas dunkler gewordene restliche Menge des Phenylazids (ca. 1,5 g) setzten wir nach *O. Dimroth*¹⁾ mit einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid zu 1,3-Diphenyltriazen um, Smp. 98° nach dem Umkristallisieren aus Ligroin. Ein kleiner Teil der hellgelben Kristalle (Probe (A)) wurde einer Vorbehandlung mit Phenol und Jodwasserstoffsäure (Dichte 1.7) unterworfen und dessen Stickstoff nach *Kjeldahl* in Ammoniumchlorid übergeführt²⁾.

c) Reduktive Spaltung des Diazoamidobenzols. Die alkoholische Lösung des Diazoamidobenzols versetzten wir unter dauerndem Rühren abwechselnd mit Zinkstaub und Essigsäure, bis die gelbe Farbe verschwunden war³⁾. Das klare Filtrat wurde unter vermindertem Druck in einer H₂-Atmosphäre zur Trockene gebracht, der Rückstand mit wenig Wasser wieder aufgelöst und die Lösung mit 2 cm³ Eisessig und 6 cm³ konzentrierter Salzsäure⁴⁾ und schliesslich tropfenweise mit einem Gemisch der berechneten Menge Benzaldehyd mit 2 cm³ Eisessig versetzt. Zur völligen Fällung des Benzalphenylhydrazons erwärmten wir schwach und filtrierten. Smp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 156° (Lit. 156°).

d) Gewinnung von Anilin I. Zum Filtrat wurde zur Entfernung aller Spuren von Phenylhydrazin eine Mischung aus 1 cm³ Benzaldehyd und 1 cm³ Eisessig gegeben und dreimal mit 10 cm³ Benzol ausgeschüttelt. Dann neutralisierten wir den wässrigen Teil unter Kühlen und Rühren mit Kaliumcarbonat und setzten soviel Kalilauge zu, dass das ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung ging. Nach dem Ausäthern und Trocknen der vereinigten Ätherauszüge über wenig KOH fiel beim Sättigen der ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas das Hydrochlorid des Anilins I aus. Die abfiltrierte und getrocknete Substanz zeigte keine Reaktion auf Phenylhydrazin und Ammoniak (*Nessler*) mehr und wurde kjeldahlisiert.

e) Zersetzung des Hydrazons, Reduktion des Phenylhydrazins und Trennung der Spaltprodukte. Die direkte Reduktion von Benzalphenylhydrazon liefert nach *H. Franzen* ein Gemisch verschiedener Spaltprodukte⁵⁾. Wir versetzten deshalb das Hydrzon mit einer Mischung von Alkohol, Wasser und konzentrierter Schwefelsäure (Volumenverhältnis 2:2:1) und destillierten so lange mit einem starken Strom von Wasserdampf, bis die Lösung im Destillierkolben klar war und kein Benzaldehyd mehr überging⁶⁾. In diese wurden sofort unter Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Phenylhydrazinreaktion wechselnde Mengen von Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure⁷⁾ eingetragen. Danach verdünnten wir die filtrierte Reaktionsmischung mit Wasser auf ca. 200 cm³, fugten zur Zerstörung der NH₄-Zn-Komplexe 20 g Natriumthiosulfat zu und machten mit KOH stark alkalisch. Das bei der nachfolgenden Destillation in einer Vorlage mit 20 cm³ 2-n. HCl aufgefangene Destillat enthielt Anilinhydrochlorid und NH₄Cl. Es wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand in einer Mikrowaschflasche mit 2 cm³ kalter konzentrierter Kalilauge versetzt. Durch einen mehrstündigen, reinen Wasserstoffstrom konnte das Ammoniak bei 0° sauber herausgeholt und im 5 cm³ 2-n. Salzsäure aufgefangen werden. Dann tauchten wir die Waschflasche in 60° warmes Wasser ein und liessen während weiterer 2 Std. H₂ durch die alkalische Lösung perlen. Schliesslich wurde das an der Oberfläche der Lauge angesammelte Anilin II mit insgesamt 4–5 cm³ Äther in mehreren Portionen aufgenommen und nach dem Trocknen über KOH mit Chlorwasserstoffgas als Hydrochlorid gefällt. Das Präparat gab mit *Nessler*-Reagenz keine Fällung mehr und lieferte schliesslich im *Kjeldahl*-Aufschluss reines NH₄Cl.

2. Versuch. a) Die Darstellung des Phenylazids wurde folgendermassen abgeändert: Nach dem Diazotieren bei möglichst tiefer Temperatur (0–2°) verdünnten wir die Reaktionsmischung mit Wasser auf etwa 100 cm³ und destillierten sie im Vakuum

¹⁾ *O. Dimroth*, B. **36**, 910 (1903). ²⁾ *A. Friedrich*, Z. physiol. Ch. **216**, 70 (1933).

³⁾ *E. Fischer*, A. **190**, 77 (1878).

⁴⁾ *K. Brand*, B. **42**, 3460, Ann. (1909). Verbindungen vom Typus des Benzylidenanilins werden von verdünnten Mineralsäuren auch bei niedriger Temperatur leicht in ihre Komponenten gespalten.

⁵⁾ *H. Franzen*, J. pr. **72**, 211 (1905).

⁶⁾ *E. Fischer*, A. **190**, 135 (1878).

⁷⁾ *E. Fischer*, A. **239**, 248 (1887).

(1–5 mm Hg). Das bei einer Heizbadtemperatur von nur 15 bis 16° übergehende Gemisch von etwa 40 cm³ Phenylazid, Äther und Wasser wurde in einer mit Trockeneis gekühlten Falle ausgefroren, die Ätherschicht nach dem Auftauen abgehoben und 3 Std. über wenig CaCl₂ getrocknet. Danach entfernten wir den Äther und trieben das Diazobenzolimid bei ca. 1 mm Druck durch Eintauchen des Destillierkolbens in 35° warmes Wasser in eine auf –20° gekühlte Vorlage.

b) Etwa die Hälfte der schwach gelb gefarbenen Verbindung wurde sofort nach ihrer Herstellung zu Diazoamidobenzol umgesetzt. 90 mg der unkristallisierten Substanz (Smp. 98–99°) lieferten im Kjeldahl-Aufschluss 73 mg NH₄Cl (Probe (A), theoretisch 73,2 mg). Die bereits beim 1. Versuch beschriebene weitere Aufarbeitung des Diazoamidobenzols führte auch hier wieder zu Anilin I, Anilin II und Ammoniak.

3. Versuch. a) Die noch verbleibende Menge des nach 2. a) hergestellten Phenylazids setzten wir in einer CO₂-Atmosphäre 25 Tage bei Zimmertemperatur der Einwirkung des Lichtes aus. Einige Tropfen des vom gleichfarbigen Bodensatz abgegossenen dunkelbraunen Präparates wurden zu p-Chloranilin verköcht.

b) Das aus der Hauptmenge hergestellte Diazoamidobenzol (Smp. 98°) lieferte bei der Kjeldahlisierung nach einer ungenügend langen Vorbehandlung mit Phenol nur die Hälfte des theoretisch geforderten Ammoniumchlorids (B). Dafür beobachteten wir beim Zugeben der Jodwasserstoffsäure eine Stickstoffentwicklung, die bei der die berechnete NH₄Cl-Ausbeute ergebenden Probe (A) infolge entsprechender Vorsichtsmassnahmen unterblieben war. Der Rest des Triazens wurde zu den bereits erwähnten Endprodukten aufgespalten.

4. Versuch. a) Wir diazotierten zwischen 10 und 13°. Alle weiteren Operationen wurden in der beim 2. Versuch beschriebenen Weise ausgeführt. Das durch Verköchen einer kleinen Menge des resultierenden Phenylazids erhaltene p-Chloranilin war nach der Sublimation im Hochvakuum nahezu farblos.

b) Das Diazoamidobenzol erhielten wir wieder nach dem Dimroth'schen Verfahren (l. c.). 50,8 mg des bei ca. 10^{–4} mm sublimierten Triazens (Smp. 99°) ergaben beim Kjeldahlisieren nach l. b) 41,8 mg NH₄Cl (Probe (A), theoretisch 41,4 mg). Eine zweite, ohne jegliche Vorbehandlung aufgeschlossene Probe (B) lieferte nur ein Drittel der berechneten Ammoniumsalzausbeute.

c) Nach der Behandlung des Diazoamidobenzols mit Zink und Essigsäure wurde auf die Trennung der Spaltprodukte (Anilin I und Phenylhydrazin) verzichtet. Wir reduzierten vielmehr die farblose Reaktionsmischung sofort mit Zink und Salzsäure weiter, filtrierten, verdünnten das Filtrat mit Wasser und erhielten auf dem unter l. c) beschriebenen Wege schliesslich Anilin (I+II) und Ammoniak.

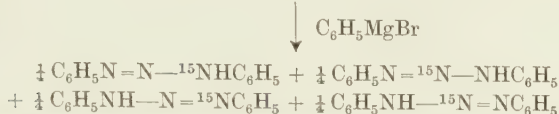
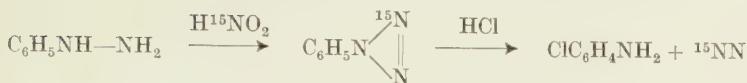
Ergebnisse und Diskussion der Isotopenanalysen.

Die für die beiden Formulierungen — (I) für den Ring und (II) für die Kette — berechneten Zahlen der Tab. 1 lassen sich ohne weiteres aus den auf S. 1553 angegebenen Reaktionsschemata ableiten. Zu diesem Zwecke ordnet man dem Symbol ¹⁵N die isotope Zusammensetzung des zum Diazotieren benutzten Natriumnitrits (2,50% ¹⁵N), dem Symbol N die des gewöhnlichen Stickstoffs (0,37% ¹⁵N) zu und erhält den durchschnittlichen ¹⁵N-Gehalt $\bar{c}$ des insgesamt i Sorten Stickstoff enthaltenden Reaktionsproduktes nach der Gleichung:

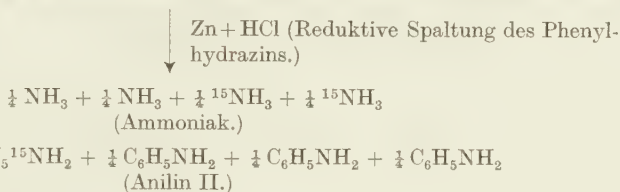
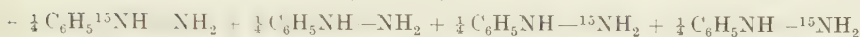
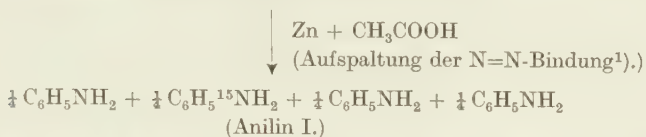
$$\bar{c} = \frac{\sum_1^i n_1 c_1}{\sum_1^i n_1} \quad (2)$$

(n₁ = Zahl der im betreffenden Reaktionsprodukt erhaltenen Gramm- atome Stickstoff mit dem ¹⁵N-Gehalt c₁ Atom%).

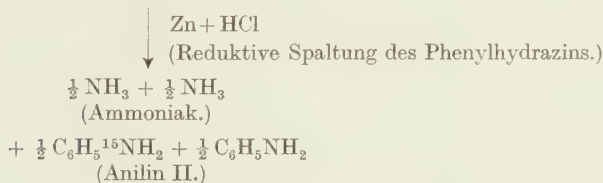
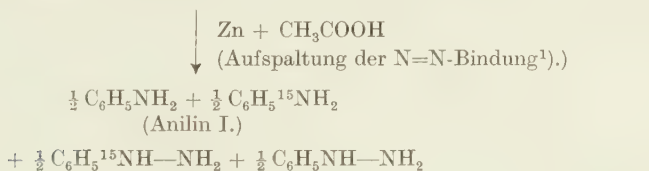
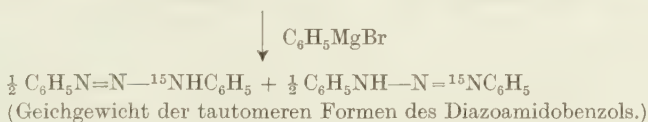
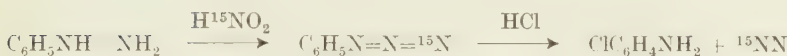
Reaktionsschema zur Ringformel (I).



(Wegen des Gleichgewichtes der tautomeren Formen des Diazoamidobenzols müssen die angegebenen Molekelsorten entstehen.)



Reaktionsschema zur Kettenformel (II).



¹) Wenn die N=N-Bindung erhalten bleibt und dafür die N-N-Bindung aufgespalten wird, ändert sich nichts an der Verteilung des ¹⁵N über die Reaktionsprodukte.

Tabelle 1.
Isotopenanalysen der Reaktionsprodukte von Phenylazid.
Durchschnittlicher ^{15}N -Gehalt $\bar{c}$ in Atom %.

Substanz	Berechnet ¹⁾ I) (II)	1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch		4. Versuch	
		gef.	ber. (I) ber. (II) -gef.	gef.	ber. (I) ber. (II) -gef.	gef.	ber. (I) ber. (II) -gef.	gef.	ber. (I) ber. (II) -gef.
p-Chloranilin	0,37	0,37	0,00	—	—	0,41 ₀ ⁴⁾	-0,04 ₀ -0,04 ₀	0,36 ₅ + 0,00 ₅	+ 0,00 ₅
Diazoamidobenzol (A)	1,08 ₀	1,08 ₀	1,01 ²⁾ + 0,07 ₀ + 0,07 ₀	1,11 - 0,03 ₀	0,03 ₀	1,10 - 0,02 ₀ - 0,02 ₀		1,09 - 0,01 ₀	0,01 ₀
Diazoamidobenzol (B)	0,90 ₅	1,43 ₅				(1,23) ⁵⁾		1,35 - 0,44 ₇	- 0,08 ₅
Anilin I	0,90 ₃	1,43 ₅	1,36 ³⁾ - 0,45 ₇ + 0,07 ₅	1,40 - 0,49 ₇ + 0,03 ₅		1,40 - 0,49 ₇ - 0,03 ₅		1,35 - 0,44 ₇	+ 0,08 ₅
Anilin II	0,90 ₁	1,43 ₅	1,34 ³⁾ - 0,43 ₇ + 0,09 ₅	1,39 - 0,48 ₇ + 0,04 ₅		1,38 - 0,47 ₇ + 0,05 ₅		1,35 - 0,44 ₇	+ 0,08 ₅
Ammoniak	1,43 ₁	0,37	0,45 ₈ + 0,97 ₇ - 0,08 ₈	0,40 ₂ + 1,03 ₃	0,03 ₂	0,40 ₃ + 1,03 ₂ - 0,03 ₃		0,49 ₈ + 0,93 ₇	- 0,12 ₈
$\bar{c}_K$ (Endprodukte) . .	1,08 ₀	1,08 ₀	1,05 ₃ ⁵⁾ + 0,02 ₇ + 0,02 ₇	1,06 ₁ + 0,01 ₆ + 0,01 ₆		1,06 ₁ + 0,01 ₉ + 0,01 ₉		1,06 ₅ + 0,01 ₄	+ 0,01 ₄

¹⁾ Bezogen auf einen ^{15}N -Gehalt von 2,50% des Natriumnitrats.

²⁾ In der zur Vorbehandlung verwendeten Jodwasserstoffsäure konnte NH_4^+ nachgewiesen werden, wodurch der ^{15}N -Gehalt zu klein wurde.

³⁾ Die für den *Kjeldahl*-Aufschluss benutzten Chemikalien ergaben hier Blindwerte, so dass die gemessenen Werte zu klein sind.

⁴⁾ Wahrscheinlich zu hoch auf Grund von Verunreinigungen.

⁵⁾ Die Rechnung unter Berücksichtigung der Mengenverhältnisse (vgl. 3. Versuch b) ergab hier 1,21₀ ^{15}N .

Die Summierung ist dabei nur über die betrachtete Verbindung auszuführen. Auf diese Weise ergibt sich z. B. für Anilin I nach Schema (1):

$$\bar{c} = (\frac{1}{4} \cdot 2,50 + \frac{1}{4} \cdot 0,37 + \frac{1}{4} \cdot 0,37 + \frac{1}{4} \cdot 0,37) : 1 = 0,903\% \text{ } ^{15}\text{N}.$$

Wird während des gesamten Ablaufes der Umsetzung kein kjeldahlisierbarer Stickstoff von aussen zugeführt, so liefert die über alle Substanzen einer Seite einer Reaktionsgleichung erstreckte Summation eine Konstante $\bar{c}_k$ des Systems, die die durchschnittliche ^{15}N -Konzentration des Gesamtstickstoffs bedeutet. Im allgemeinen ist der gefundene $\bar{c}_k$ -Wert für die Endprodukte ein wenig niedriger als für die Ausgangsprodukte, weil alle zufälligen Verunreinigungen nur einen ^{15}N -Gehalt von 0,37% mitbringen. Möglicherweise macht sich hier auch ein geringfügiger Masseneffekt der Isotope bemerkbar, falls die ^{14}N -haltigen Verbindungen gegenüber den ^{15}N -haltigen reaktionskinetisch etwas bevorzugt werden und kein quantitativer Umsatz eintritt. Ergibt die Summenbildung jedoch grössere relative Abweichungen von $\bar{c}_k$ als etwa 2%, so muss man auf Nebenreaktionen schliessen, welche einen Teil des Stickstoffs festlegen oder aus einer anderen, übersehenen Quelle beibringen.

Die in Tab. 1 angegebenen Messwerte wurden mit der spektroskopischen Mikromethode ermittelt. Für die einzelnen Produkte gilt folgendes:

1. Der Stickstoff des p-Chloranilins hat in Versuch 1 und 4 die normale Zusammensetzung (0,37% ^{15}N); also ist beim Diazotieren nicht das kernständige N-Atom markiert worden. Der beim Verkothen des Azids entweichende Stickstoff wurde nicht untersucht.

2. Der durchschnittliche ^{15}N -Gehalt des Diazoamidobenzols (A) entspricht stets sehr nahe dem zu erwartenden Wert $\bar{c} = 1,08_0 = \bar{c}_k$, während die „sorglos behandelte“ Probe (B) des 4. Versuchs gleich viel ^{15}N enthält wie das Anilin. Dieses Ergebnis lässt sich mit folgender Formulierung der Zersetzung des Diazoamidobenzols durch Mineralsäuren¹⁾ verstehen:



Danach ist es offenbar für das Verhältnis der Isotopenkonzentrationen im aromatischen Amin gleichgültig, ob man die Stickstoffbindungen aufreduziert und das resultierende Anilin isoliert (vgl. Reaktionsschema (2)), oder ob man eine saure Zersetzung des Triazens durchführt. In letzterem Falle entweichen genau die Hälfte der kernständigen N-Atome und sämtliche mittelständigen N-Atome als elementarer Stickstoff. Durch diese Feststellung haben auch die kleinen systematischen Abweichungen der *Kjeldahl*-Bestimmungen

1) B. Fischer, B. 17, 642 (1884); A. Friedrich (l. c.).

(A) nach zu hohen ^{15}N -Gehalten hin ihre Erklärung gefunden. Sie treten nur auf, wenn etwas Stickstoff beim Aufschluss verlorengeht.

3. Die isotypen Zusammensetzungen von Anilin I, Anilin II und Ammoniak sind nach Tab. 1 nur mit der Kettenformel (II) verträglich¹⁾. Die innerhalb der Fehlergrenzen gleichen ^{15}N -Konzentrationen der Aniline weisen auf die Tautomerie des Diazoamidobenzols hin; sie wären jedoch auch ohne die Annahme einer Desmotropie durch ein gleiches Verhalten der $\text{N}-\text{N}$ - und $-\text{N}-\text{N}$ -Bindungen gegen Reduktionsmittel erklärbar.

4. Immerhin sind kleine systematische Abweichungen vorhanden, die eine Deutung verlangen. Während nämlich Anilin I und Anilin II durchgängig etwas kleinere ^{15}N -Gehalte aufweisen, als die Kettenformel (II) verlangt, sind die Werte für Ammoniak überall etwas höher, als der Erwartung entspricht. Hierzu ist zu bemerken:

1) Ein spontaner Austausch der kernentfernteren N-Atome im fertigen Phenylazid während längeren Aufbewahrens kann auf Grund der gleichen isotypen Zusammensetzung der Endprodukte des 2. und 3. Versuches ausgeschlossen werden. Die Tatsache, dass sich die Verteilung des ^{15}N über die Endprodukte beim 25-tägigen Stehen des Präparates im Licht nicht ändert, beweist ausserdem, dass ein von manchen Autoren gefordertes, womöglich noch temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Ring- und Kettenstruktur sicher nicht existiert. Das Phenylazid kann bei dieser Annahme ringförmige Molekeln nicht einmal in äusserst kleiner Konzentration enthalten. Denn ein Gleichgewicht zwischen Ring und Kette müsste, selbst wenn letztere ausserordentlich bevorzugt wäre, bei mehrtägigem Aufbewahren einen merklichen Austausch der beiden kernentfernteren N-Atome herbeiführen, der aber nicht stattfindet. Es ist an dieser Stelle die Bemerkung am Platze, dass die chemische Beweisführung für die Konstitution des Phenylazids nur bei der tatsächlich in der Natur vorliegenden linearen Struktur ein eindeutiges Ergebnis liefern kann. Hätte man die Gleichwertigkeit der N-Atome (2) und (3) beobachtet, so konnte neben reiner Ringstruktur immer noch ein Gleichgewicht zwischen Kette und Ring bestehen, dessen Lage zunächst ganz ungewiss gewesen wäre.

2) Wenn eine Teilmarkierung des mittelständigen N-Atoms bei der Überführung des Diazoamidobenzols in die Endprodukte angenommen wird, so kann sie entweder bei der Spaltung des Hydrazins oder während der Reduktionsphase erfolgen. Die erste Möglichkeit kommt wegen der gleichen ^{15}N -Konzentration von Anilin I und Anilin II nicht in Betracht. Die zweite verlangt einen Austausch zwischen den Stickstoffatomen des Ammoniaks und Anilins. Sie ist wegen der Gleichheit der Werte für das Diazoamidobenzol (B) und

¹⁾ S. v. K. Clusius & H. R. Weisser, Naturwiss. 39, 42 (1952).

das Anilin im 4. Versuch an sich unwahrscheinlich, wurde jedoch eigens einer schärferen Prüfung unterzogen.

Wir trugen in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 1,277 g (9,86 Millimol) Anilinhydrochlorid (2,30% ^{15}N) und 0,264 g (4,93 Millimol) Ammoniumchlorid (0,37% ^{15}N) abwechselnd Zinkstaub und konzentrierte Salzsäure ein. Nach ca. zweistündiger Versuchsdauer wurde die filtrierte Mischung mit Wasser auf etwa 200 cm³ verdünnt, zur Zerstörung der $\text{NH}_4\text{-Zn}$ -Komplexe 20 g Natriumthiosulfat zugefügt und nach der alkalischen Destillation das Anilin mit Hilfe des unter 1. c) angegebenen Verfahrens wieder vom Ammoniak getrennt.

Die Isotopenanalyse ergab die in Tab. 2 zusammengestellten Werte, aus denen einwandfrei hervorgeht, dass unter den Versuchsbedingungen weder die N-Atome des aromatischen Amins mit denen des Ammoniaks die Plätze wechseln können, noch eine Abspaltung von Anilinstickstoff als NH_3 möglich ist. Wenn das letztere der Fall wäre, müsste ausserdem die Summation über die Endprodukte der Reduktionsvorgänge (vgl. Tab. 1) zu hohe Werte für $\bar{c}_k$ an Stelle der gefundenen, etwas zu niedrigen liefern.

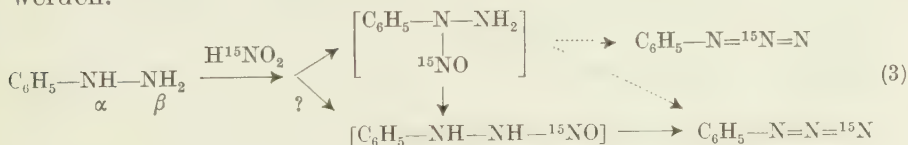
Tabelle 2.

Austauschversuch der Aminogruppe des Anilins mit Ammoniak.

Substanz		Atom% ^{15}N gefunden	Atom% ^{15}N berechnet*)	
			ohne Austausch	mit Austausch
vor dem Versuch	Anilin	2,30	—	—
	Ammoniak	0,37	—	—
	$\bar{c}_k$	1,65 ₅	—	—
nach dem Versuch	Anilin	2,27	2,30	1,65 ₅
	Ammoniak	0,37 ₂	0,37	1,65 ₅
	$\bar{c}_k$	1,64	1,65 ₅	1,65 ₅

*) Bezogen auf den ^{15}N -Gehalt der Ausgangsprodukte.

3) Die Diskrepanz kann jetzt nur noch in den Vorgängen während der Darstellung des Phenylazids ihren Ursprung haben. Die Abhängigkeit der ^{15}N -Verteilung von der Diazotierungstemperatur, die in den Resultaten des 1. und 2. Versuches angedeutet ist, wird durch die Isotopenanalysen des 4. Versuches bestätigt (vgl. Tab. 3). Man findet, dass der mittelständige Stickstoff um so mehr ^{15}N enthält, je höher die Diazotierungstemperatur gewählt wird. Um diese Beobachtung zu deuten, muss man annehmen, dass mindestens zwei Reaktionswege bei der Diazotierung von Phenylhydrazin beschriftet werden.



α -Nitrosophenylhydrazin tritt nach unseren Resultaten auf jeden Fall in der Diazotierungsmischung auf. Denn nur dieses Zwischenprodukt gibt eine einfache Erklärung für das Zustandekommen einer mittelständig markierten Azidgruppe. Nach *H. Wieland*¹⁾ ist sowohl eine Stabilisierung dieses Körpers zu Phenylazid als auch eine Umlagerung zur β -Nitrosoverbindung möglich. Andererseits kann das β -Nitrosoderivat vielleicht unmittelbar aus Nitrit und Phenylhydrazin gebildet werden, wofür allerdings noch keine experimentellen Anhaltspunkte vorliegen. Es erscheint jedoch sicher, dass der grösste Teil des Phenylazids auf dem unteren Wege zustande kommt, der allein eine endständig markierte Azidgruppe liefert, sei es, dass das β -Nitrosoderivat direkt gebildet wird, sei es, dass es erst aus der α -Verbindung durch Umlagerung entsteht. Eine Erniedrigung der Diazotierungstemperatur begünstigt diesen Reaktionsablauf, da nach den in Tab. 3 gegebenen Zahlen bei 0—2° über 98%, bei 10—13° immer noch über 93% endständig markiertes Phenylazid auftreten.

Tabelle 3.

Einfluss der Diazotierungstemperatur auf die ^{15}N -Verteilung.

$t^\circ \text{C}$	Durchschnittlicher ^{15}N -Gehalt $\bar{c}$ in Atom%	
	Anilin (Mittel von I und II)	Ammoniak
0—2	1,39 ₅	0,40 ₂
0—5	1,35*)	0,45 ₈
10—13	1,35	0,49 ₈
theoretisch erwartet	$1,43_5 \left(= \frac{2,50 + 0,37}{2} \right)$	0,37

*) Dieser Wert ist um etwa 0,02 Einheiten zu klein, siehe Anm. 3 zu Tab. 1.

An sich könnte auch das α -Nitrosophenylhydrazin unmittelbar unter Wasseraustritt $\text{C}_6\text{H}_5\text{NN}^{15}\text{N}$ liefern, doch ist anzunehmen, dass diese Reaktion nur in der gleichen Grössenordnung wie die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{15}\text{NN}$ abläuft und daher mengenmässig zur Erklärung für das überwiegende Auftreten von endständig markiertem Azid nicht ausreicht.

Abschliessend sei nochmals betont, dass unsere Ergebnisse mit der Anwesenheit ringförmiger Phenylazidmolekeln unvereinbar sind, wenn auch die zyklische Struktur der Azidgruppe im α -Nitrosophenylhydrazin latent vorgebildet zu sein scheint und vielleicht als unbeständiges Zwischenprodukt bei der Wasserabspaltung aus dem α -Nitrosoderivat durchlaufen wird.

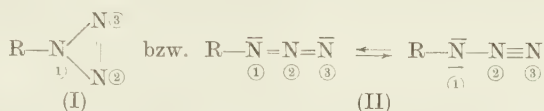
¹⁾ *H. Wieland*, „Die Hydrazine“, S. 23, 31 (l. c.).

Wir möchten uns vorbehalten, später im Zusammenhang mit anderen Bildungsweisen des Phenylazids – aus Diazoniumsalz und Azid nach *Sandmeyer* sowie aus Diazobenzolperbromid und Ammoniak – nochmals auf das Problem zurückzukommen.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Übersicht der Anschauungen gegeben, die zur Stütze der Ring- bzw. Kettenformel organischer Azide vorgebracht worden sind:



2. Diazotiert man gewöhnliches Phenylhydrazin mit durch ^{15}N markierter salpetriger Säure zu Phenylazid und setzt man dieses mit Phenylmagnesiumbromid zu Diazoamidobenzol um, so kann man letzteres reduktiv zu Anilin und Ammoniak abbauen und durch deren Isotopenanalyse den Reaktionsverlauf und die Struktur des Azids abtasten. In der Ringformel sind die N-Atome 2 und 3 funktionell gleichwertig, in der Kette dagegen nicht. Nur die lineare Formel ist mit den Isotopenanalysen verträglich, womit die Kettenstruktur endgültig feststeht.

3. Weiter wird gezeigt, dass bei der Zersetzung von Diazoamidobenzol durch Mineralsäuren der gasförmig entweichende Stickstoff zur Hälfte kernständig, zur anderen Hälfte mittelständig war.

4. Bei der Bildung des Phenylazids aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ und H^{15}NO_2 sind mindestens zwei Reaktionsmechanismen im Spiel. Offenbar tritt neben β -Nitrosophenylhydrazin als hauptsächlichem Zwischenprodukt noch die α -Nitrosoverbindung auf, wie man an der Anwesenheit von einigen Prozent $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{15}\text{NN}$ neben $\text{C}_6\text{H}_5\text{NN}^{15}\text{N}$ als Hauptprodukt erkennt. Das Mengenverhältnis der beiden isotopen Isomeren verschiebt sich mit steigender Diazotierungstemperatur zugunsten der mittelständig markierten Verbindung.

IV. Zum Mechanismus der „Umlagerung“ von Diazoamidobenzol in p-Aminoazobenzol.

1. Es ist lange bekannt, dass Diazoamidobenzol bei der Einwirkung von Anilinhydrochlorid in p-Aminoazobenzol (neben kleinen Mengen o-Verbindung) verwandelt wird. Diese Reaktion ist jedoch nicht als eine eigentliche Umlagerung aufzufassen. Schon *Friswell & Green* vertraten die Ansicht, dass primär eine Spaltung von Diazoamidobenzol in Diazoniumsalz und Anilin stattfindet, worauf eine Kernkupplung der beiden Spaltstücke zum Aminoazobenzol führt¹). In neuerer Zeit haben *K. H. Meyer* und besonders *Rosenhauer* dieser Auffassung Geltung zu verschaffen gesucht²). Sie wird noch durch die Beobachtung gestützt, dass bei der Reaktion 3-p-Toluolazo-4-aminotoluol (o-Aminoazotoluol) als Endprodukt entsteht, wenn das Anilinsalz durch p-Toluidinhydrochlorid ersetzt wird³). Ein solcher Befund ist nur durch einen Austausch der aromatischen Aminkomponenten zu erklären. Allerdings sind Analogieschlüsse vom Verhalten substituierter Partner auf das des Grundkörpers mit grosser Vorsicht aufzunehmen. Tatsächlich beweisen sie nie eindeutig den

¹) *R. J. Friswell & A. G. Green*, Soc. **57**, 917 (1885).

²) *K. H. Meyer*, B. **54**, 2267 (1921); *E. Rosenhauer & H. Unger*, B. **61**, 392 (1928); *E. Rosenhauer*, B. **63**, 1056 (1930); **64**, 1438 (1931).

³) *Th. Zincke & H. Jaenke*, B. **21**, 548 (1888).

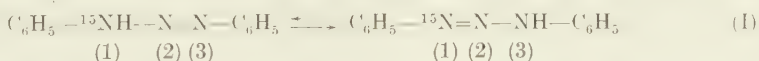
gleichen Verlauf einer Umsetzung zwischen den Reaktionsteilnehmern ohne Substituenten. Im vorliegenden Fall ist der Analogieschluss jedoch statthaft, wie die folgenden, unter milden Bedingungen durchgeführten Austauschversuche mit schwerem Stickstoff an Diazoamidobenzol bzw. Anilinhydrochlorid unmittelbar beweisen.

2. 1. Versuch. 0,098₅ g (0,50 Millimol) Diazoamidobenzol mit einem ¹⁵N-Gehalt von 0,45%, im mittleren (2) und von 1,35%, in jedem der beiden kernständigen Stickstoffatome (1) und (3) wurden in 3 cm³ Alkohol gelöst, die Mischung unter Umschütteln in eine Lösung von 3,225 g (24,9 Millimol) gewöhnliches Anilinhydrochlorid (0,37% ¹⁵N) in 10 cm³ Alkohol gegossen und mit insgesamt 7 cm³ des Lösungsmittels in kleinen Portionen nachgespült. Das Reaktionsgemisch liessen wir 112 Std. bis zum völligen Umsatz bei Zimmertemperatur stehen, destillierten den Alkohol im Vakuum ab und trockneten den Rückstand im Exsikkator. Das von Spuren des Lösungsmittels befreite Gemenge von Anilinhydrochlorid und p-Aminoazobenzol wurde mit 20 cm³ Wasser versetzt, die Mischung fünfmal mit je 10 cm³ Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge über wenig CaCl₂ getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum blieb p-Aminoazobenzol zurück, das nach dem Aufstreichen auf Tonteller und Umkristallisieren aus Alkohol bei 122° unkorrt. (Lit. 126°) schmolz. Das Präparat wurde mit Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,7) behandelt¹⁾ und sein Stickstoff nach Kjeldahl in Ammoniumchlorid übergeführt.

Die nach der Entfernung des Azofarbstoffes filtrierte wässrige Lösung von Anilinhydrochlorid dampften wir auf dem Wasserbade zur Trockene ein und kjeldahlisierten einen Teil des Rückstandes.

2. Versuch. Wie beim 1. Versuch liessen wir 0,296 g (1,50 Millimol) gewöhnliches Diazoamidobenzol (0,37% ¹⁵N) mit 0,204 g (1,57₅ Millimol) Anilinhydrochlorid (2,30% ¹⁵N) in alkoholischer Lösung (5 cm³) 92 Std. bei Zimmertemperatur reagieren. Die beiden Reaktionsprodukte wurden nach ihrer Trennung und Reinigung (Smp. des p-Aminoazobenzols 124,5°) mit Hilfe der oben angegebenen Aufschlussmethode in NH₄Cl übergeführt.

3. Die für den Austausch berechneten Werte der Tab. 1 (S. 1526) lassen sich leicht ermitteln. Zunächst muss man beachten, dass beim Diazoamidobenzol eine Tautomerie der Art vorliegt, dass das Wasserstoffatom sowohl beim N-Atom (1) wie (3) angetroffen werden kann:



Weiter findet unter dem Einfluss der Hydrolyse des Anilinhydrochlorids, die wegen der kleinen Affinitätskonstanten der freien Anilinbase von $4 \cdot 10^{-10}$ zu kleinen pH-Werten führt, eine Spaltung des Diazoamidobenzols in Anilin und Diazoniumsalz statt:



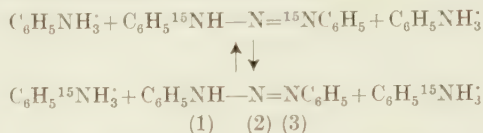
der sich dann die Kupplungsreaktion



anschliesst. Wenn diese letzte Reaktion langsam gegen die den ¹⁵N-Austausch bewirkenden Reaktionen (I) und (II) verläuft, was bei der

¹⁾ A. Friedrich, Z. physiol. Ch. **216**, 70 (1933).

von uns befolgten Arbeitsweise zutrifft, so verhält sich das System so, als ob ein Austauschgleichgewicht der Form



vorliegt. Dann müssen die im Diazoamidobenzol kernständigen Stickstoffatome (1) und (3) in den Endprodukten p-Aminoazobenzol und Anilinhydrochlorid die gleiche isotope Zusammensetzung haben, während das mittelständige N-Atom im Azofarbstoff den ^{15}N -Gehalt, den es ursprünglich im Triazenderivat hat, unverändert beibehalten muss. Dabei ist angenommen, dass der Austauschfaktor genau 1 ist, was sehr nahe zutreffen wird. Nach dieser Überlegung berechnet sich

Tabelle 1.

Isotopenanalysen der „Umlagerung“ von Diazoamidobenzol in p-Aminoazobenzol bei Gegenwart von Anilinhydrochlorid.

Substanz		$\bar{c}$ Atom $\% ^{15}\text{N}$			
		gefunden	berechnet*)		
			mit Austausch für die N-Atome 1) und 3)	ohne Austausch	
1. Versuch	vorher	Diazoamidobenzol . .	(1); (2); (3) 1,35; 0,45 ₈ ; 1,35	—	—
		Anilinhydrochlorid . .	0,37	—	—
		$\bar{c}_k$	0,40 ₉	—	—
	nachher	p-Aminoazobenzol . .	0,43 ₆	0,42 ₅	1,05 ₃ $\left(\frac{1,35 + 0,45 + 1,35}{3} \right)$
		Anilinhydrochlorid . .	0,40 ₇	0,40 ₈	0,37
		$\bar{c}_k$	0,40 ₈	0,40 ₉	0,40 ₉
2. Versuch	vorher	Diazoamidobenzol . .	(1); (2); (3) 0,37; 0,37; 0,37	—	—
		Anilinhydrochlorid . .	2,30	—	—
		$\bar{c}_k$	0,87 ₀	—	—
	nachher	p-Aminoazobenzol . .	0,77 ₆	0,81 ₁	0,37
		Anilinhydrochlorid . .	1,03	1,03 ₂	2,30
		$\bar{c}_k$	0,84 ₂	0,87 ₀	0,87 ₀

*) Bezogen auf den ^{15}N -Gehalt und die im Text angegebene Molmengen der Ausgangsprodukte.

der durchschnittliche ^{15}N -Gehalt $\bar{c}$ der Endprodukte aus der Molmenge und dem ^{15}N -Gehalt des Ausgangsmaterials folgendermassen:

1. Versuch. $\bar{c}_{\text{Anilinhydrochlorid}} = (24,9 \cdot 0,37 + 0,50 \cdot 2 \cdot 1,35) : 25,9 = 0,40_8\% \text{ } ^{15}\text{N}$,
 $\bar{c}_{\text{p-Aminoazobenzol}} = (0,50 \cdot 2 \cdot 0,408 + 0,50 \cdot 0,458) : 1,50 = 0,42_5\% \text{ } ^{15}\text{N}$.
2. Versuch. $c_{\text{Anilinhydrochlorid}} = (1,57_5 \cdot 2,30 + 2 \cdot 1,50 \cdot 0,37) : 4,57_5 = 1,03_2\% \text{ } ^{15}\text{N}$,
 $\bar{c}_{\text{p-Aminoazobenzol}} = (1,50 \cdot 2 \cdot 1,03_2 + 1,50 \cdot 0,37) : 4,50 = 0,81_1\% \text{ } ^{15}\text{N}$.

Die Messwerte der Tab. 1 sind mit der Annahme, dass die $-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen des Diazoamidobenzols einen völligen Austausch eingehen, quantitativ im Einklang. Dagegen bleibt das mittelständige Stickstoffatom des Triazenderivats vom Austausch ganz unberührt. Würde es nämlich ebenfalls von ihm erfasst werden, so müsste für jeden Versuch der durchschnittliche ^{15}N -Gehalt des resultierenden p-Aminoazobenzols mit dem des Anilinsalzes übereinstimmen und gleich dem $\bar{c}_k$ -Wert sein, was offensichtlich nicht der Fall ist.

Dass analytisch wirklich aller schwere Stickstoff erfasst wurde, geht aus den berechneten und gefundenen $\bar{c}_k$ -Werten hervor, unter denen der durchschnittliche Isotopengehalt an ^{15}N des gesamten in die Reaktion eingeführten Stickstoffs zu verstehen ist.

Der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe von ^{15}N wird gezeigt, dass bei der durch Anilinhydrochlorid hervorgerufenen „Umlagerung“ von Diazoamidobenzol in p-Aminoazobenzol ein quantitativer Austausch zwischen den $-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen des Triazenderivates und denen des Anilinsalzes stattfindet. Dagegen wird das mittelständige Stickstoffatom des Diazoamidobenzols von dem Austausch nicht berührt.

Lebenslauf.

Am 3. Januar 1924 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Hermann Weisser und seiner Ehefrau Margarete geb. Piehler in Zeitz (Deutschland) geboren. Dort besuchte ich die Grundschule und die Stiftsschule, staatl. Oberschule für Jungen. Infolge meiner Einberufung zum Wehrdienst erkannte man mir 1942 die Maturität allein auf Grund der schriftlichen Prüfung zu. Während des Krieges wurde ich in Russland schwer verwundet und flüchtete im April 1945 aus Italien in die Schweiz. Bereits im November des gleichen Jahres konnte ich das Studium der Chemie als Auditor mit Überstunden an der Universität Zürich beginnen. Nach bestandener Ergänzungsprüfung zur Maturität (Kantonale Maturitäts-Kommission) setzte ich 1947 meine Studien als immatrikulierter Student fort und wählte im Sommer 1949 physikalische Chemie als Hauptfach.

Fachvorlesungen hörte ich vor allem bei den Herren Professoren K. Clusius, P. Karrer, H. v. Halban, E. Meyer, R. Nevanlinna, R. Fueter, P. Niggli, G. Schwarzenbach, H. Schmid, M. Viscontini, H. Staub und den Herren Dr. K. Wieland und K. Bleuler, denen allen ich für die mir vermittelten Kenntnisse danke.

